

511, 826.

042205

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106554 A1

(51) 国際特許分類7:
C08K 3/22, 5/3495, 5/053, H01B 3/44 C08L 23/08,
(KIMURA,Tomohiko) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 守屋 悟 (MORIYA,Satoru) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山口 昌賢 (YAMAGUCHI,Masayoshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 河内 秀史 (KAWACHI,Hideshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:
PCT/JP03/06987

(22) 国際出願日:
2003年6月3日 (03.06.2003)

(25) 国際出願の言語:
日本語

(26) 国際公開の言語:
日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-173489 2002年6月14日 (14.06.2002) JP
特願2002-335717 2002年11月19日 (19.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 上原 完 (UEHARA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 木村 友彦

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:
— USのみのための発明者である旨の申立て(規則4.17(iv))

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, POLYMER COMPOSITION, AND MOLDED OBJECT OBTAINED FROM THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、重合体組成物、該組成物からなる成形体

WO 03/106554 A1

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition (Y) characterized by comprising (A) 20 to 64.9 wt.% one or more ethylene copolymers comprising an ethylene/α-olefin copolymer, (B) 35 to 70 wt.% metal hydroxide, and (C) 0.1 to 30 wt.% grafted ethylene polymer. The resin composition has excellent flame retardancy and has satisfactory pliability/flexibility and excellent tensile properties. It is suitable for use as an insulating material or sheath for electric wires. Also provided are: a polymer composition (Z) having high flame retardancy, characterized by comprising (AA) 100 parts by weight of a polymer such as a thermoplastic polymer or thermosetting polymer, (BB) 50 to 250 parts by weight of a metal hydroxide, (E) 0.1 to 40 parts by weight of a triazine compound, and (F) 0.1 to 40 parts by weight of a polyhydric alcohol; and a molded object obtained from the polymer composition. These are suitable for use as an insulating material or sheath for electric wires.

[競業有]



(57) 要約:

熱可塑性樹脂組成物 (Y) は、(A) エチレン・ α -オレフィン共重合体を含むエチレン系共重合体20~64.9重量%、(B) 金属水酸化物35~70重量%と、(C) グラフト変性エチレン系重合体0.1~30重量%を含有してなることを特徴とし、難燃効果に優れ、しかも可撓性・柔軟性が良好でかつ、引張物性に優れる樹脂組成物が得られ、電線の絶縁体やシースに好適である。また重合体組成物 (Z) は、熱可塑性重合体や熱硬化性重合体などの重合体 (AA) 100重量部に対して、金属水酸化物 (BB) 50~250重量部、トリアジン系化合物 (E) 0.1~40重量部、多価アルコール (F) 0.1~40重量部の割合で含有することを特徴とし、高度の難燃効果を有する重合体組成物、およびその成形体を提供することができ、電線の絶縁体やシースに好適である。

1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物、重合体組成物、該組成物からなる成形体

技術分野

5

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびその成形体に関し、さらに詳しくは、特に電線の絶縁体、シースの素材として好適な熱可塑性樹脂組成物、高度の難燃性を有する重合体組成物、それらからなる成形体に関わる。

10

背景技術

従来、電線のシース材および一部絶縁材料は、ポリ塩化ビニル（PVC）が多く用され、その柔軟性、難燃性、絶縁性が評価されてきた。PVCには一般に可塑剤が多く含まれるため、加熱などにより可塑剤がなくなると硬化しやすくなること、また、燃焼時に塩素系のガスを発生することから、近年PVCに代わりうる電線の開発が求められるようになった。

このような状況のもと、例えばポリエチレン等のエチレン系重合体をベースとした種々の難燃性樹脂組成物が提案されている。

US P 6, 232, 377には、エチレン／ビニルエステル共重合体、エチレン／ α ， β -不飽和カルボン酸共重合体、低密度ポリエチレンから選ばれる特定のエチレン系共重合体等を含み、さらに金属水酸化物、トリアジン化合物および特定の難燃性化合物を含む難燃性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、これらのエチレン系重合体は、難燃効果を高めるために金属水酸化物等の無機化合物の添加量を増加した場合、可撓性、柔軟性が低下しやすくなるという問題点がある。

よって、難燃効果に優れており、しかも可撓性・柔軟性が良好でありかつ、引張物性に優れる樹脂組成物、該組成物からなる成形体、特に電線の絶縁体および／またはシースを提供することが本発明の第1の目的である。

一方、家庭用電気製品、建築物、室内装飾品、自動車部品、電子機器の内部配線などに多種の熱可塑性重合体、熱硬化性重合体が使用されている。これらの重合体の大部分（特にオレフィン系重合体）は易燃性である。

防災上の見地から、各種施設、構造物などの不燃化、難燃化の要請が高まり、
5 特に家庭用電気製品等のように火元となる可能性のあるものは高度の難燃性が必要とされている。内部配線材の難燃性の基準は、例えば米国のUL規格（Underwriters Laboratories Inc.）等で定められており、VW-1試験と呼ばれる垂直燃焼試験で評価される。そこで、高熱や火災に晒された場合でも長時間使用に耐えうる素材が求められており、多くの熱可塑性重合体や熱硬化性重合体などに高い難燃性を付与するために、重合体製造時または成形品製造時などに難燃剤を添加する方法が広く採用されている。
10

難燃剤としては、金属水酸化物；ホウ酸塩；有機ハロゲン化物；リン酸塩、赤
15 リン、有機リン化合物等のリン系化合物；有機窒素化合物など多くのものが使われている。これらのうち特に有機ハロゲン化合物、有機リン化合物などが優れた難燃効果を発揮する。

しかし、これらのハロゲン含有化合物は樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、樹脂自身を劣化させ、着色を起こしたり、また火災の際にハロゲン化水素を発生したりするなどの問題がある。

従来からハロゲンを含まない難燃剤として、水酸化アルミニウム、水酸化マグ
20 ネシウムなどの無機系難燃剤が用いられている。しかしこれらの無機化合物のみでは難燃効果が低く、大量に添加しないと十分な効果を発現できず、また大量に添加すると樹脂本来の物性が損なわれる場合があり、その使用範囲には限界があった。

一方、ハロゲンを含まず、比較的良好な難燃効果が得られる難燃剤として、特
25 定の有機リン化合物、特定の有機窒素化合物などがあり、これらもしばしば実用に供されている。

従来の有機リン酸エステル系難燃剤を代表するものとしてトリフェニルホスフ
エート（これを以下「TPP」という）があるが、この化合物は耐熱性が低くかつ揮発性が高いため、高温で成形する樹脂には適さず、特に成形時金型汚染のた

め使用範囲が限定される。

有機リンを低揮発化し、難燃剤として使用するものとして、特公昭51-19858号、特開昭59-202240号などに記載されている縮合リン酸エステルがある。これらのものはTPPより耐熱性や低揮発性に優れるものの、リン含量当たりでの難燃化効果はTPPを超えるものではなく、大量に添加する必要があり、そのため樹脂の可塑剤としての効果のため熱変形温度を大幅に低下させるなどの問題があった。

また、ポリリン酸アンモニウム等のポリリン酸塩、ポリリン酸アミド等の縮合リン酸系の難燃剤を用いる処方も多く提案されている（特開昭54-22450号公報、特開平9-316250号公報等）。しかしポリリン酸は、吸水性であり、吸水により電気抵抗が次第に下がるため、電線・ケーブル等の絶縁被覆材には不適であるなど、用途が限られてくる。

また、最近では湖沼など閉鎖水系の富栄養化を抑制するため、リン系難燃剤に代わる処方も求められている。

メラミン等の有機窒素化合物も比較的高い難燃効果を示している（特開平8-176343号公報等）。しかし従来は、より高い難燃効果を狙うために、リン系難燃剤と併用することが多かった。

よって、ハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤を含まなくとも高度の難燃性を有する重合体組成物、特に電線用被覆材、シースとして好適な難燃性重合体組成物を提供することが、本発明の第2の目的である。

発明の開示

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）は、（A-1）：エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体と、（A-2）：（A-1）以外のエチレン系重合体とを（A-1）／（A-2）=20／80～100／0の重量比で含んでなるエチレン系共重合体（A）20～64.9重量%；

（B）金属水酸化物35～70重量%と、

(C) グラフト変性エチレン系重合体 0. 1～30重量%

からなる事を特徴とする。

熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記グラフト変性エチレン系重合体 (C) が不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であることが好ましい。

5 また、熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記グラフト変性エチレン系重合体 (C) が、グラフト量が 0. 01～10重量%である不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であることが好ましい。

また、熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記 (C) 不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体の変性前のエチレン系重合体が
10 エチレンと炭素数 3～10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、かつ

(i) 密度 (ASTM D1505, 23°C) が 857～890 kg/m³ の範囲にあり、

(ii) 190°C、2. 16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238、荷重 2. 16 kg, 190°C) が 0. 1～20 g/10 分の範囲にあり、

(iii) GPC 法により評価される分子量分布の指数 : M_w/M_n が 1. 5～3. 5 の範囲にあることが好ましい。

また熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) が、

(i) 密度 (ASTM D1505, 23°C) が 855～910 kg/m³ の範囲にあり、

(ii) 190°C、2. 16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238、荷重 2. 16 kg, 190°C) が 0. 1～100 g/10 分の範囲にあり、

(iii) GPC 法により評価される分子量分布の指数 : M_w/M_n が 1. 5～3. 5 の範囲にあることが好ましい。

熱可塑性樹脂組成物 (Y) においては、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) が、

(i) 密度 (ASTM D1505, 23°C) が 857~890 kg/m³ の範囲にあり、

(ii) 190°C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238、荷重 2.16 kg, 190°C) が 0.1~20 g/10 分の範囲にあり、

(iii) GPC 法により評価される分子量分布の指數 : M_w/M_n が 1.5~3.5 の範囲にあり、

(iv) ¹³C-NMR スペクトルおよび下記式から求められる B 値が 0.9~1.5 であることがより好ましい；

$$B \text{ 値} = [POE] / (2 \cdot [PE] [PO])$$

(式中、[PE] は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO] は共重合体中の α-オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE] は共重合体中の全ダイアド (dyad) 連鎖に対するエチレン・α-オレフィン連鎖数の割合である。)。

また本発明の重合体組成物 (Z) は、熱可塑性重合体 (aa1) および熱硬化性重合体 (aa2) から選ばれる少なくとも 1 種の重合体 (AA) : 100 重量部に対して、

金属水酸化物 (BB) : 50~250 重量部

トリアジン系化合物 (E) : 0.1~40 重量部

多価アルコール (F) : 0.1~40 重量部

の割合で含有することを特徴としている。

重合体組成物 (Z) としては、熱可塑性重合体 (aa1) がエチレン系重合体であることが好ましい。

また重合体組成物 (Z) としては、トリアジン化合物 (E) 及び多価アルコール (F) の重量比率が下記式 (1) の範囲にあることが好ましい。

$$(F) / (E) \geq 1 \quad (1)$$

本発明の成形体は、前記熱可塑性重合体 (Y) または前記重合体組成物 (Z) からなることを特徴としている。

本発明においては前記成形体が電線の絶縁体であることが好ましい。また前記

成形体が電線のシースであることが好ましい。

図面の簡単な説明

5 第1図は、UL規格に規定されたVW-1燃焼試験装置の部分切り欠き斜視図である。第1図において1はチャンバーを、2は絶縁電線を、3はクラフト紙を、4は脱脂綿を、5はバーナーをそれぞれ表す。第1図において長さaは10インチであり、長さbは17インチであり、長さcは3インチであり、距離dは1と1/2インチであり、角度θ1は70°であり、角度θ2は20°である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(Y)、重合体組成物(Z)、該組成物からなる成形体、およびその用途につき具体的に説明する。

15

[熱可塑性樹脂組成物(Y)]

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(Y)は、

(A-1) : エチレンと炭素数3~10のα-オレフィンとからなるエチレン・α-オレフィン共重合体と、

20 (A-2) : (A-1)以外のエチレン系重合体と

(A-1) / (A-2) = 20 / 80 ~ 100 / 0 の重量比で含んでなるエチレン系共重合体(A) 20 ~ 64.9重量%；

(B) 金属水酸化物35 ~ 70重量%と、

(C) グラフト変性エチレン系重合体0.1 ~ 30重量%

25 からなる事を特徴とする。

[(A) エチレン系共重合体]

本発明のエチレン系共重合体はエチレン・α-オレフィン共重合体(A-1)と(A-1)以外のエチレン系重合体(A-2)とを(A-1) / (A-2) =

20 / 80 ~ 100 / 0、好ましくは 50 / 50 ~ 100 / 0、より好ましくは 70 / 30 ~ 100 / 0 の重量比で含んでなる。なお本発明でエチレン系共重合体 (A) を構成する、(A-1) と (A-2) は熱可塑性樹脂組成物 (Y) に含有されていれば良く、(A-1) と (A-2) とから予め組成物を製造しておいて熱可塑性樹脂組成物 (Y) を製造しても良いし、熱可塑性樹脂組成物 (Y) を製造する際に、(A-1) と (A-2) とが別々に添加されても良い。

[(A-1) エチレン・ α -オレフィン共重合体]

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) は、エチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとの共重合体である。この炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン-1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられ、これらの単独もしくは 2 種以上のものとエチレンで共重合体は構成される。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも 1 種以上が好ましく使用される。

エチレン・ α -オレフィン共重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が通常 75 ~ 95 モル%、好ましくは 80 ~ 95 モル% であり、炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 つの化合物から誘導される構成単位の含量が通常 5 ~ 25 モル%、好ましくは 5 ~ 20 モル% であることが好ましい。

さらに本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A-1) は、以下のような性質を有することが好ましい。すなわち、

(i) 密度が 855 ~ 910 kg/m³、好ましくは、0.857 ~ 0.890 kg/m³ であり、

(ii) 190 °C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) が 0.1 ~ 100 g/10 分、好ましくは、0.1 ~ 20 g/10 分の範囲にあ

り、

(i i i) G P C 法により評価される分子量分布の指數 : M_w/M_n が 1. 5 ~ 3. 5、好ましくは 1. 5 ~ 3. 0、より好ましくは 1. 8 ~ 2. 5 の範囲にあり、さらに好ましくは

5 (i v) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式から求められる B 値が 0. 9 ~ 1. 5、好ましくは 1. 0 ~ 1. 2 である；

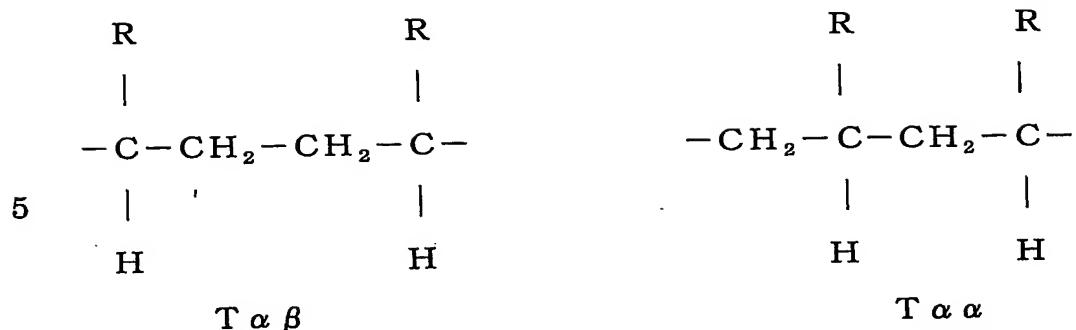
$$\text{B 値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}] [\text{PO}])$$

(式中、[P E] は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P O] は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[P O E] は共重合体中の全ダイアド (d y a d) 連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)。

この B 値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体中のエチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとの分布状態を表す指標であり、J. C. Randal (Macromolecules, 15, 353 (1982))、J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)) らの報告に基づいて求めることができる。

上記 B 値が大きいほど、エチレンまたは α -オレフィン共重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なお B 値が 1. 0 よりも小さくなるほどエチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布は広くなり、取扱性が悪化するなどの悪い点があることがある。

さらに好ましくは (v) ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ に対する $T_{\alpha\beta}$ の強度比 ($T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$) が 0. 5 以下、好ましくは 0. 4 以下、より好ましくは 0. 3 以下である。ここで ^{13}C -NMRスペクトルにおける $T_{\alpha\alpha}$ および $T_{\alpha\beta}$ は、炭素数 3 以上の α -オレフィンから誘導される構成単位中の CH_2 のピーク強度であり、下記に示すように第 3 級炭素に対する位置が異なる 2 種類の CH_2 を意味している。



このような $T \alpha \beta / T \alpha \alpha$ 強度比は、下記のようにして求めることができる。エチレン・ α -オレフィン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを、たとえば日本電子(株)製 JEOL-GX 270 NMR測定装置を用いて測定する。測定は、試料濃度5重量%になるように調整されたヘキサクロロブタジエン/d 6-ベンゼン=2/1(体積比)の混合溶液を用いて、67.8 MHz, 25°C, d 6-ベンゼン(128 ppm)基準で行う。測定された ^{13}C -NMRスペクトルを、リンデマンアダムスの提案(Analysis Chemistry, 43, p 1245 (1971))、J. C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201 (1989))に従って解析して $T \alpha \beta / T \alpha \alpha$ 強度比を求める。

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は上記の特性に加えさらに以下の特性を有するものも好適に用いられる。

20 (v i) 190°C、10 kg荷重におけるメルトフローレート(MFR₁₀)と190°C、2, 16 kg荷重におけるメルトフローレート(MFR₂)との比: MFR₁₀/MFR₂が次の関係を満たす。

$$\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 \geq 5.7$$

$$\text{Mw}/\text{Mn} + 4.7 \leq \text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2$$

25 ここで、MFR₁₀、MFR₂、Mw/Mnが上記の関係を満たさない場合は、成形性または材料強度若しくはその両者が低下することがある。

[エチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)の製造方法]

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)は、V化合物と有機

アルミニウム化合物から構成されるチーグラー系触媒やメタロセン系触媒の存在下にエチレンと少なくとも1種以上の炭素数3～10の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができるがメタロセン系触媒が好適に用いられる。

5 このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および/またはメタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(c)とから形成されていてもよく、さらに(a)、(b)および/または(c)とともに有機アルミニウム化合物(d)とから形成されてもよい。エチレン・ α -オレフィン共重合は、上記触媒の存在下、通常炭化水素溶媒を用いた液相で、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことができる。メタロセン化合物(a)と有機アルミニウムオキシ化合物(b)またはイオン化イオン性化合物(c)とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物(a)の濃度は、通常0.0005～0.1ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは0.0001～0.05ミリモル/リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比(A1/遷移金属)で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。イオン化イオン性化合物(c)の場合は、重合系内のメタロセン化合物(a)に対するイオン化イオン性化合物(c)のモル比(イオン化イオン性化合物(c)/メタロセン化合物(a))で、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物を用いる場合には、通常約0～5ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは約0～2ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。

共重合反応は、通常、反応温度が−20～+150℃、好ましくは0～120℃、さらに好ましくは0～100℃で、圧力が0を超えて7.8MPa(80kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

エチレンおよび α -オレフィンは、上記特定組成のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A-1)が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際して

は、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

[エチレン系重合体 (A-2)]

本発明で用いられるエチレン系重合体 (A-2) としては、(A-1) 以外のエチレン系重合体であって、直鎖低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、
5 エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体及びそのアイオノマー、エチレン・メタクリレート共重合体、エチレン・炭素数 3-20 の α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体
10 があげられる。(A-2) としては、(A-1) 以外のエチレン系共重合体が好ましい。

なお、本発明で用いられるエチレン系共重合体 (A) は、シラングラフトされていてもよい。

このシラングラフトされたエチレン系共重合体 (A) は、ビニルシラン化合物
15 を用いるとともに、シラングラフトを促進させるために過酸化物を併用して調製される。本発明においては、このシラングラフトされたエチレン系共重合体 (A)
は、シラングラフトされていないエチレン系共重合体 (A)、金属水酸化物 (B)、
不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体 (C)、ビニルシラン化合物および過酸化物を、種々の従来公知の方法で溶融混合することに
20 より、得ることもできる。得られた本発明に係る熱可塑性樹脂組成物中には、生成しているシラングラフトされたエチレン系共重合体 (A) を含む。

上記ビニルシラン化合物としては、具体的には、

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、
ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、メルトリメトキシシランなどが挙げられる。中でも、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
25 ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好ましい。ビニルシラン化合物は、(A) + (B) + (C) の合計 100 重量%に対して、通常 0.5 ~ 2.5 重量%、好ましくは 0.5 ~ 2 重量% の割合で用いられる。別の表現をす

ればビニルシラン化合物は(A)+(B)+(C)の合計100重量部に対して、通常0.5~2.5重量部、好ましくは0.5~2重量部の割合で用いられる。ビニルシラン化合物を上記割合で用いると、シラングラフト速度が早く、かつ、適度なシラングラフト度が得られ、その結果、引張伸びと引張破断点強度とのバランスに優れる成形体、たとえば電線被覆層を形成することができる。

本発明では、上記したように、過酸化物は、エチレン系共重合体(A)のシラングラフト反応を促すために、ビニルシラン化合物とともに用いられる。

このような過酸化物としては、有機ペルオキシド、具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3、1,4-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシド)ヘキサン、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルペルフェニルアセテート、t-ブチルペルイソブチレート、t-ブチルペル-sec-オクトエート、t-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、t-ブチルペルジエチルアセテート；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。

これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

過酸化物は、(A)+(B)+(C)の合計100重量%に対して、通常0.005~0.15重量%、好ましくは0.01~0.1重量%の割合で用いられる。別の表現をすれば、過酸化物は(A)+(B)+(C)の合計100重量部に対して、通常0.005~0.15重量部、好ましくは0.01~0.1重量部の割合で用いられる。過酸化物を上記割合で用いると、ビニルシラン化合物をエチレン系共重合体(A)にシラングラフトさせる反応を適度に促すことができる。

[金属水酸化物 (B)]

本発明で用いられる金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マンガン、水酸化亜鉛、
5 ハイドロタルサイト等の単独もしくはこれらの混合物が挙げられ、水酸化マグネシウム単独及び水酸化マグネシウムを含む混合物が特に好ましい。

[グラフト変性エチレン系重合体 (C)]

本発明でグラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン系重合体としてはエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましい。グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。この炭素数3～10の α -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、
15 3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。これらは単独でも2種以上でもよい。これらのうち、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのうちの少なくとも1種以上が特に好ましい。
20 エチレン系共重合体中の各構成単位の含量は、エチレンから誘導される構成単位の含量が通常75～95モル%であり、好ましくは80～95モル%であり、炭素数3～10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1つの化合物から誘導される構成単位の含量が通常5～25モル%であり、5～20モル%であることが好ましい。

25 グラフト変性に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、好ましくは以下のような物性を有している。すなわち、

(i) 密度が855～910 kg/m³、好ましくは、857～890 kg/m³であり、

(ii) 190°C、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート (MFR₂)

が0. 1～100 g／10分、好ましくは、0. 1～20 g／10分の範囲にあり、

(iii) GPC法により評価される分子量分布の指数： M_w/M_n が1. 5～3. 5、好ましくは1. 5～3. 0、より好ましくは1. 8～2. 5の範囲にあり、

5

さらに好ましくは、

(iv) ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式から求められるB値が0. 9～1. 5、好ましくは1. 0～1. 2である；

$$\text{B値} = [\text{POE}] / (2 \cdot [\text{PE}] [\text{PO}])$$

10 (式中、[PE]は共重合体中のエチレンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[PO]は共重合体中の α -オレフィンから誘導される構成単位の含有モル分率であり、[POE]は共重合体中の全ダイアド(dyad)連鎖に対するエチレン・ α -オレフィン連鎖数の割合である。)。

15 その他、グラフト変性エチレン系重合体の原料として用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は(A-1)に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体で記載したのものと同じ特徴を有するものが好適に用いられるが、共重合体のコモノマー種、密度、分子量等は(A-1)と同じでも異なっていてもよい。

本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体は上記エチレン系共重合体中を少なくとも1種の極性基を有するビニル化合物でグラフト変性することで得られる。20 極性基を有するビニル化合物としては、極性基として酸、酸無水物、エステル、アルコール、エポキシ、エーテル等の酸素含有基を有するビニル化合物、イソシアネート、アミド等の窒素含有基を有するビニル化合物、ビニルシラン等のケイ素含有基を有するビニル化合物等が挙げられる。

25 この中でも酸素含有基を有するビニル化合物が好ましく、不飽和エポキシ单量体、不飽和カルボン酸およびその誘導体等が好ましい。

不飽和エポキシ单量体としては不飽和グリシジルエーテル、不飽和グリシジルエステル(例えばグリシジルメタクリレート)等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の例としてはアクリル酸、マレイン酸、フマール酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およ

びナジック酸TM（エンドシスービシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸）などが挙げられる。

また不飽和カルボン酸の誘導体としては、たとえば上記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物、およびエステル化合物などを挙げることができる。具体的には塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレートなどが挙げられる。

これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸TMまたはこれらの酸無水物が好適である。なお、上記未変性のエチレン系共重合体にグラフトされる不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト位置に特に限定はなく、このグラフト変性エチレン系重合体を構成するエチレン系重合体の任意の炭素原子に不飽和カルボン酸またはその誘導体が結合していればよい。

上記のようなグラフト変性エチレン系重合体(C)は、従来公知の種々の方法、例えは次のような方法を用いて調製することができる。

(1) 上記未変性エチレン系重合体を押出機等で溶融させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。

(2) 上記未変性エチレン系重合体を溶媒に溶解させて不飽和カルボン酸等を添加してグラフト共重合させる方法。

いずれの方法も、上記不飽和カルボン酸等のグラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためにラジカル開始剤の存在下でグラフト反応を行うのが好ましい。

上記ラジカル開始剤として有機ペルオキシド、アゾ化合物などが使用される。

このようなラジカル開始剤としては、具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどの有機ペルオキシド；アゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物などが挙げられる。これらの中では、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)

シ) ヘキサン、1, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシソプロピル) ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

これらのラジカル開始剤は、未変性エチレン系重合体100重量部に対して、通常は0.001～1重量部、好ましくは0.003～0.5重量部、さらに好ましくは0.05～0.3重量部の量で用いられる。
5

上記のようなラジカル開始剤を用いたグラフト反応あるいはラジカル開始剤を使用しないで行うグラフト反応における反応温度は、通常60～350°C、好ましくは150～300°Cの範囲に設定される。

10 [その他添加剤]

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、上記の他に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帶電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤などの添加剤を配合することができる。その配合量は目的に応じて決めれば良い。例えばシリコーンレジンなどに代表される難燃剤を使用する場合、上記(A) + (B) + (C) の合計100重量部に対して、通常0.1から10重量部程度使用することができる。
15

[熱可塑性樹脂組成物]

本発明の熱可塑性樹脂組成物における各成分の含有割合は、エチレン系共重合体(A)の含有割合の下限が20重量%、好ましくは25重量%、より好ましくは30重量%であり、上限は64.9重量%、好ましくは60重量%、より好ましくは59.9重量%、さらに好ましくは55重量%である。また金属水酸化物(B)の含有割合の下限が35重量%、好ましくは40重量%であり、上限が70重量%である。グラフト変性エチレン系重合体(C)の含有割合の下限が0.1重量%であり、上限が30重量%、好ましくは10重量%、より好ましくは6重量%である。具体的な範囲としては、例えばエチレン系共重合体(A)が20～64.9重量%、好ましくは25～60重量%であり、より好ましくは、30～55重量%であり、金属水酸化物(B)が35～70重量%、好ましくは40～70重量%であり、グラフト変性エチレン系重合体(C)が0.1～30重
25

量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.1～6重量%の割合である。 $((A) + (B) + (C)) = 100$ 重量%とした場合。)。

本発明では、前記(A)(B)(C)の合計を100重量部とした場合に、さらに後述するようなトリアジン系化合物(E)を0.1重量部から20重量部、多5価アルコール(F)を0.1重量部から20重量部添加する態様が好ましい。トリアジン系化合物(E)としては、トリアジン環を含有する化合物であって、メラミン、アンメリン、メラム、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、ト10リメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1,3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられ、メラミンシアヌレートが特に好ましい。

また多価アルコール(F)としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート、ポリエチレングリコール、グリセリン、でんぶん、ブドウ糖、セルロース、ソルビトール等が挙げられる。

ここでトリアジン化合物(E)と多価アルコール(F)の重量比率(E)/(F)は好ましくは1以上とすると難燃効果が一層高まる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(Y)は、上記の(A)(B)および(C)成分と、必要に応じて配合される添加剤とを、種々の従来公知の方法で溶融混合することにより調製される。

例えば、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラー・ミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサー等で溶融混練することによって得られる。

これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤な

どを添加することもできる。

[重合体組成物 (Z)]

次に、本発明に係る重合体組成物 (Z) について説明する。

5 本発明にかかる重合体組成物 (Z) は、熱可塑性重合体 (aa1) および熱硬化性重合体 (aa2) から選ばれる少なくとも 1 種の重合体 (AA) : 100 重量部に対して、

金属水酸化物 (BB) : 50 ~ 250 重量部

トリアジン系化合物 (E) : 0.1 ~ 40 重量部

10 多価アルコール (F) : 0.1 ~ 40 重量部

の割合で含有することを特徴としている。

本発明の重合体組成物に用いられる重合体 (AA) は、熱可塑性重合体 (aa1) 及び熱硬化性重合体 (aa2) から選ばれる少なくとも 1 種の重合体である。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてよい。

15

[熱可塑性重合体 (aa1)]

熱可塑性重合体としては、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ポリブテン、ポリ 4-メチル 1-ペントン等のオレフィン系重合体；スチレンブロック共重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル等のアクリル系重合体；ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル；PET 等のポリエステル；ポリウレタン；ポリアミド；ポリフェニレンスルフィド；ABS 樹脂；ポリカーボネート；グラフト変性オレフィン系重合体などが挙げられる。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてよい。中でもエチレン系重合体、スチレンブロック共重合体が好ましい。

25 エチレン系重合体としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体及びそのアイオノマー、エチレン・メタクリレート共重合体、グラフト変性エチレン・ α オレフィン共重合体等があげられる。その分子構造は、

直鎖状であってもよいし、長鎖または短鎖の側鎖を有する分岐状であってもよい。
また、これらの重合体はポリエチレンとの混合物でもかまわない。

エチレン・ α -オレフィン共重合体の場合、コモノマーとして使用される α -オレフィンとしては、炭素数3～20、好ましくは3～10までの α -オレフィンであって、エチレンとのランダム共重合体である。 α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペシテノ-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよびそれらの組み合わせを挙げることができ、中でもプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。また、必要に応じて他のコモノマー、例えば1, 6-ヘキサジエン、1, 8-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等のジエン類や、シクロペンテン等の環状オレフィン類等を少量含有してもよい。共重合体中のエチレン含量は、30～99.9(モル%)、好ましくは50～99.5(モル%)さらに好ましくは75～99.5(モル%)である。

上記エチレン系重合体の製造法については特に制限はないが、ラジカル重合触媒、フィリップス触媒、チーグラー・ナッタ触媒、あるいはメタロセン触媒を用いて、エチレンの単独重合、またはエチレンと α -オレフィンとを共重合することによって製造することができる。

特に本発明の重合体組成物(Z)に用いられるエチレン系重合体としては、前記熱可塑性樹脂組成物(Y)の(A-1)成分として使用できるエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましく用いられる。

ステレンブロック共重合体としては、ステレン・ブチレン・ステレンブロック共重合体、ステレン・イソブレン・ステレンブロック共重合体、ステレン・エチレン・ブチレン・ステレンブロック共重合体、ステレン・エチレン・プロピレン・ステレンブロック共重合体、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体及びこれらの水添加物等が挙げられる。

[熱硬化性重合体(a a 2)]

本発明の熱硬化性重合体としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、

不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、シリコーン樹脂等を挙げる
ことができる。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてもよい。

[金属水酸化物 (B B)]

5 本発明の金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、
水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マンガン、水酸化亜鉛、ハイドロタル
サイト等が挙げられる。これらの金属水酸化物は、単独もしくはこれらの混合
物として用いても良く、水酸化マグネシウム単独及び水酸化マグネシウムを含む
混合物が特に好ましい。

10

[トリアジン系化合物 (E)]

本発明のトリアジン系化合物とは、トリアジン環を含有する化合物であって、
メラミン、アンメリン、メラム、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロ
ジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナ
ミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、
トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミ
ン、1, 3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられ、メラミンシアヌレートが特に
好ましい。

20 [多価アルコール (F)]

本発明の多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリ
トール、トリペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、トリスヒドロ
キシエチルイソシアネート、ポリエチレングリコール、グリセリン、でんぶん、
ブドウ糖、セルロース、ソルビトール等が挙げられる。

25

[その他添加剤]

本発明に係る重合体組成物には、上記の他に、必要に応じて、酸化防止剤、紫
外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤
などの添加剤を配合することができる。

[重合体組成物]

本発明の重合体組成物（Z）は、熱可塑性重合体（a a 1）および熱硬化性重合体（a a 2）から選ばれる少なくとも一種の重合体（AA）：100重量部に対して、金属水酸化物（BB）を50～250重量部、好ましくは70～200重量部トリアジン系化合物（E）を0.1～40重量部、好ましくは10～30重量部多価アルコール（F）を0.1～40重量部、好ましくは10～30重量部の割合で含有している。

さらに、トリアジン化合物（E）及び多価アルコール（F）の重量比率（F）／（E）を好ましくは1以上にすると難燃効果がいっそう高まる。

本発明に係る重合体組成物（Z）は、上記の（AA）（BB）（E）および（F）成分と、必要に応じて配合される添加剤とを、種々の従来公知の方法で溶融混合することにより調製される。

例えば、本発明に係る重合体組成物は、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラー・ミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で溶融混練することによって得られる。

これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

[熱可塑性樹脂組成物（Y）または重合体組成物（Z）からなる成形体]

本発明に係る成形体は、上記のようにして得られる、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）または重合体組成物（Z）を用い、従来公知の溶融成形法、たとえば押出成形、回転成形、カレンダー成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、粉末成形、プロー成形、真空成形などの方法により、種々の形状に成形することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物（Y）または重合体組成物（Z）を例えれば電線シースや電線の絶縁体などの電線被覆の用途に使用する場合、本発明に係る成形体は、電線シースや電線の絶縁体などの被覆層であり、この電線シースや電線の絶縁体などの被覆層は、従来公知の方法たとえば押出成形などの方法により電
5 線の周囲に形成される。

[実施例]

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

10 なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体（A-1）、および後述するタフマーAの物性は以下のようにして評価した。

(1) 密度

190°C、2. 16 kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120°Cで1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測
15 定した。

(2) α -オレフィン含量、 $T\alpha\beta/T\alpha\alpha$ 、B値

^{13}C -NMRスペクトルによって決定した。

(3) 極限粘度 [η]

135°C、デカリン中で測定した。

20 (4) M_w/M_n

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140°Cで測定した。

(5) MFR_{10}/MFR_2

ASTM D-1238に準拠し、190°Cにおける10kg荷重でのMFR₁₀と、2. 16 kg荷重でのMFR₂とを測定し、比を算出した。この比が大きいと、ポリマーの溶融時の流動性が優れていることを示し、すなわち加工性が高い。

また、絶縁電線のサンプルの作成とその評価は次の方法で行った。

(6) 破断点強度及び破断点伸び

J I S K 6 3 0 1 に準拠し、J I S 3 号ダンベルを用いて、スパン間 2 0 mm、引張速度 2 0 0 mm／分にて引張試験を行い、破断点強度及び破断点伸びを測定した。

(7) ねじり剛性

5 東洋精機（株）製クラッシュバーグ式柔軟度試験機を用い、J I S K 6 7 4 5 に準拠し、温度 2 3 °C のねじり剛性を測定した。

(8) 耐スクラッチ性

東京衡機社製のマルテンス硬度引搔硬度試験機を用いて、厚さ 3 mm の試験片に引搔き圧子 2 0 g の荷重を加え試料を引搔いたときに生じる溝幅を測定し、その逆数を算出し評価した。評価値が 1 1 以上を○、1 0 以上 1 1 未満を△、1 0 未満を×とした。

(9) 耐折り曲げ白化

厚さ 2 mm の試験片の片端を固定し、その対面にあたる末端を、末端から垂直に 3 cm の部分を中心にして 1 2 0 度以上折り曲げ、白化するかを目視で確認し 15 た。評価としては白化しないものを○、白化するものを×とした。

(エチレン・1-ブテン共重合体の調製)

[製造例 1]

(触媒溶液の調製)

十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ビス（1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを 0. 6 3 m g 入れ、更にメチルアミノキサンのトルエン溶液（A 1 ; 0. 1 3 ミリモル／リットル）1. 5 7 m l およびトルエン 2. 4 3 m l を添加することにより触媒溶液を得た。

(エチレン・1-ブテン共重合体 a - 1 の調製)

充分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 9 1 2 m l および 1-ブテン 2 0 0 m l を挿入し、系内の温度を 8 0 °C に昇温 25 した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム 0. 9 ミリモルおよび上記の如く調製した触媒溶液 2. 0 m l (Z_r として 0. 0 0 0 5 ミリモル) をエチレンで圧入することにより重合を開始した。水素を毎時 7 0 m l 及びエチレンを連続的に供給することにより全圧を 8. 0 k g / c m²-G に保ち、8 0 °C で 3 0 分間

重合を行った。

少量のエタノールを系中に導入して重合を停止させた後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により回収し、減圧下で一晩乾燥し、
5 エチレン・1-ブテン共重合体を得た。得られたエチレン・1-ブテン共重合体の性状を表1に示す。

表1

	エチレン・ 1-ブテン 共重合体 a-1
ポリマー性状	
密度 (kg/m ³)	8.85
メルトフローレート	1.2
Mw/Mn	2.0
MFR ₁₀ /MFR _{2.16}	5.8

[製造例2]

(触媒溶液の調製)

10 トリフェニルカルベニウム(テトラキスペンタフルオロフェニル)ボレートを18.4mgとり、トルエンを5ml加えて溶解させ、濃度が0.004mM/mlのトルエン溶液を調製した。[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドを1.8mgとり、トルエンを5ml加えて溶解させ、濃度が0.001mM/mlのトルエン溶液を調製した。重合開始時においてはトリフェニルカルベニウム(テトラキスペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液を0.38ml、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドのトルエン溶液を0.38mlとり、さらに希釈用のトルエンを4.24ml加えて、トリフェニルカルベニウム(テトラキスペンタフルオロフェニル)ボレートがB換算で0.002mM/Lに、[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロリドがT_i換算で0.0005mM/Lとなるトルエン溶液を5ml調製した。
15
20

(エチレン・1-ブテン共重合体a-2の調製)

充分窒素置換した容量1.5リットルの攪拌翼付SUS製オートクレーブに、
 23°Cでヘプタン750mlを挿入した。このオートクレーブに、攪拌翼を回し、
 かつ氷冷しながら1-ブテン10g、水素120mlを挿入した。次にオートク
 5 レーブを100°Cまで加熱し、更に、全圧が6KGとなるようにエチレンで加圧
 した。オートクレーブの内圧が6KGになった所で、トリイソブチルアルミニウ
 ム(TIBA)の1.0mM/m1ヘキサン溶液1.0mlを窒素で圧入した。
 続いて、上記の如く調製した触媒溶液5mlを、窒素でオートクレーブに圧入し
 重合を開始した。その後、5分間、オートクレーブを内温100°Cになるように
 10 温度調製し、かつ圧力が6kgとなるように直接的にエチレンの供給を行った。
 重合開始5分後、オートクレーブにポンプでメタノール5mlを挿入し重合を停
 止し、オートクレーブを大気圧まで脱圧した。反応溶液に3リットルのメタノー
 ルを攪拌しながら注いだ。得られた溶媒を含む重合体を130°C、13時間、6
 00 torrで乾燥して10gのエチレン・ブテン共重合体a-2を得た。得ら
 15 れたエチレン・1-ブテン共重合体の性状を表2に示す。

表2

製造例2 エチレン・1-ブテン 共重合体 a-2	
ポリマー性状	
密度(kg/m ³)	8.85
メルトフローレート	1.2
Mw/Mn	2.1
MFR ₁₀ /MFR _{2.16}	10.0
B値	1.1
T _{αβ} /T _{αα}	0.3

(無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体の調整)

[製造例3]

20 上記エチレン・1-ブテン共重合体10kgと無水マレイン酸50gおよびジ
 -tert-ブチルペルオキシド3gを50gのアセトンに溶解させた溶液とを

ヘンシェルミキサー中でブレンドした。

次いで、上記のようにして得られたブレンド物をスクリュー径40mm、L/D=26の1軸押出機のホッパーより投入し、樹脂温度260°C、押出量6kg/時間でストランド状に押し出して水冷した後、ペレタイズして無水マレイン酸

5 グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体を得た。

得られたグラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体から未反応の無水マレイン酸をアセトンで抽出後、このグラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体中ににおける無水マレイン酸グラフト量を測定した結果、このグラフト量は0.43重量%であった。

10 [実施例Y1-1、Y1-2、Y1-3、Y1-4、Y2、比較例Y1-1、Y2-1、Y2-2]

実施例Y1-1、Y1-2、Y1-3、Y1-4、Y2、比較例Y1-1、Y2-1、Y2-2はエチレン系共重合体(A)として前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-2を用いており、金属水酸化物として水酸化マ

15 ゲネシウム、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性エチレン系重合体として、表3の実施例Y1-1、Y1-2、Y1-3、Y1-4、Y2、比較例Y1-1、Y2-1、Y2-2に記載の未変性共重合体及び未変性ポリエチレンを無水マレイン酸で表3に記載のグラフト量になるよう変性したものを、記載の重量%で配合して、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度190°Cで溶融混練、
20 造粒を行ない、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物を用いて、前記の方法により、各物性を評価した。結果を表3に示す。

尚、実施例Y1-1、Y2に記載の未変性共重合体は前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-1である。実施例Y1-2に記載の未変性共重合体は前記の製造法で作製したエチレン・1-ブテン共重合体a-2である。

三

表3	(A-1)エチル・ αオレフィン 共重合体	種類	実施例		比較例		実施例		実施例		比較例	
			Y1-1	Y1-2	Y1-1	Y1-2	a-2	a-2	a-2	a-2	Y2	Y2-1
変性物(C)の 原料未変性 共重合体	1-ブテン含量 極限粘度 ガラス転移温度 結晶化度 B値	モル% dl/g °C %	12 1.5 -50 10 1.5	12 1.5 -50 10 1.1	a-1 a-2 -50 10 -885	a-2 a-2 -50 -10 -885	- - - - -	- - - - -	- - - - -	a-1 1.5 -50 10 1.5	- - - - -	
変性物(C)の原 料未変性PE	密度	kg/m ³	-	-	-	-	965	920	-	965	920	-
(C)変性物	仕込みMAH量(未変 性共重合体:100wt%) グラフトMAH量	wt% wt%	0.5 0.43	0.5 0.44	0.5 - <td>0.43 0.43</td> <td>0.5 0.43</td> <td>0.5 0.43</td> <td>0.5 0.43</td> <td>0.5 0.43</td> <td>0.5 0.43</td> <td>0.5 0.43</td>	0.43 0.43	0.5 0.43	0.5 0.43	0.5 0.43	0.5 0.43	0.5 0.43	0.5 0.43
組成	A-1	重量%	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	(B)水酸化 マグネシウム	重量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	(C)変性物	シリコーンレジン 重量%	3 1	3 1	3 -	3 1	3 1	3 1	3 1	3 1	3 1	3 1
組成物の 物性	破断点強度 ねじり剛性 耐スクランチ性 耐折り曲げ白化	MPa MPa O,△, O,×	9 30 ○	9 29 ○	8 44 x	8 40 ○	8 36 ○	8 40 ○	8 36 ○	8 36 ○	8 36 ○	8 36 ○

[実施例Z 1～Z 6、比較例Z 1～Z 12]

エチレン系共重合体（三井化学株式会社製、商品名タフマー A-1085、
密度：885 kg/m³、190°C、2.16 kg 荷重におけるMFR：1.2
g/10分）、水酸化マグネシウム、メラミンシアヌレート、ペンタエリスリトール、ホウ酸亜鉛を表4に記載した重量部で配合し、バンバリーミキサーを用い、
樹脂温度190°Cで溶融混練、造粒を行ない、重合体組成物のペレットを得た。

この重合体組成物を溶融押出機（東洋精機社製、製品名 ラボプラストミル）
に電線被覆用ダイスを設置したものを用いて、ダイス温度：220°C、スクリュー
一回転：30 rpm、押出量：1.6～1.8 kg/h で素線径0.45 mm の
軟銅線の7本撚り導体（外径約1.35 mm）の周囲を0.8 mm厚の重合体組
成物で被覆して仕上がり径3.0 mmの絶縁電線のサンプルを得た。

[垂直燃焼試験 (VW-1)]

得られた絶縁電線のサンプルの、絶縁被覆の難燃性を、前出のUL規格に規定
されたVW-1垂直燃焼試験により評価した。すなわち図1に示すように、試験
装置のチャンバー1内に、試料である長さ17インチの絶縁電線2を垂直に設置
するとともに、その下端から13インチ上方の位置にクラフト紙3を貼りつけ、
また絶縁電線2の下方には脱脂綿4を置いた。

つぎに、絶縁電線2の前方に配置したバーナー5に着火して、その炎を、図中
一点鎖線で示すように絶縁電線2の、下端から3インチ上方の位置に、70°の
角度で15秒間、接炎させる燃焼操作を5回繰り返し行い、各回ごとに、絶縁被
覆に燃え移った炎が、バーナー5の炎を消してから何秒後に消火したかを測定し
て、そのうちの最長延焼時間を記録した。

そして以上の試験を3回行って、(1)各試験時の最長延焼時間が3回とも60
秒以下であること、(2)絶縁被覆からの延焼によりクラフト紙3が焦げないこと、
(3)燃焼落下物によって脱脂綿4が燃えないこと、の3つの条件を全て満足し
たものを難燃性良好(合格)、いずれか1つでも満足しなかったものを難燃性不良
(不合格)として評価した。また、難燃性の序列をつけるために評価が不合格だ
ったものについて、上記3条件のうちの2つを満足したものを(△)、上記3条件
のうちの1つを満足したものを(▲)、上記3条件のうちの全てを満足しないもの

を（×）と区別した。その結果を表4に示す。

不合格だったものについては、難燃性の序列に従って被覆厚を増加させることにより合格が期待できる。従って（△）は比較的少ない増加で合格レベルに達することが期待できるが、（▲）、（×）は被覆を相当厚くする必要があろう。

表4
導体:素線数/素線径mm=7/0.45、外径=1.35mm、仕上がり径=3.0mm

	比較例 Z1	比較例 Z2	比較例 Z3	比較例 Z4	比較例 Z5	比較例 Z6	比較例 Z7	実施例 Z1	実施例 Z2	実施例 Z3
A-1085	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) ₂	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
メラミンシアスレート			10	30			30	40	30	20
ペンタエリスリトール		10			30			20	30	40
ホウ酸亜鉛		10	10			30	30			
垂直燃焼試験 (VV-1)	不合格	合格	合格							
難燃性序列	×	×	×	×	×	×	▲	△	-	-

表4(続き)

	比較例 Z8	比較例 Z9	比較例 Z10	比較例 Z11	比較例 Z12	比較例 Z4	実施例 Z5	実施例 Z6
A-1085	100	100	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) ₂	220	220	220	220	220	220	220	220
メラミンシアスレート		30			30	15	10	5
ペンタエリスリトール			30			5	10	15
ホウ酸亜鉛				30	30			
垂直燃焼試験 (VV-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	×	▲	▲	▲	▲	△	-	-

1)数値の単位は重量部である 2)表中、空欄はその成分を配合しなかったことを示す

[実施例Z7～Z9、比較例Z13～Z15]

タフマー A-1085、水酸化マグネシウム、メラミンシアヌレート、ペンタエリスリトール、ホウ酸亜鉛を表5に記載した重量部で配合し、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度190°Cで溶融混練、造粒を行ない、重合体組成物のペレットを得た。

この重合体組成物を溶融押出機（東洋精機社製、製品名 ラボプラストミル）に電線被覆用ダイスを設置したものを用いて、ダイス温度：220°C、スクリュー回転：30 rpm、押出量：1.6～1.8 kg/hで素線径1.6 mmの軟銅線の7本撚り導体（外径約4.8 mm）の周囲を1.0 mm厚の重合体組成物で被覆して仕上がり径6.8 mmの絶縁電線のサンプルを得た。そして、得られたサンプルにつき、垂直燃焼試験（VW-1）を前記と同様におこなった。結果を表5に示す。

表5 導体：素線数／素線径mm=7/1.6、外径=4.8 mm、仕上がり径
=6.8 mm

	比較例 Z13	比較例 Z14	比較例 Z15	実施例 Z7	実施例 Z8	実施例 Z9
A-1085	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) ₂	150	150	150	150	150	150
メラミンシアヌレート			20	25	20	15
ペンタエリスリトール		20		15	20	25
ホウ酸亜鉛		20	20			
垂直燃焼試験 (VW-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	×	▲	▲	△	—	—

1) 数値の単位は重量部である。

2) 表中、空欄はその成分を配合しなかったことを示す。

産業上の利用可能性

に優れ、耐スクラッチ性、耐折り曲げ白化性にも優れている熱可塑性樹脂組成物(Y)、およびその成形体を提供することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(Y)は、上記のような効果を有するので、各種成形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、難燃シート、パイプ、プロ
5 一成形体、難燃壁紙などの用途に好適であり、特に電線シースおよび電線の絶縁
体などの電線被覆の用途に好適である。

本発明によれば、高度の難燃効果を有する重合体組成物(Z)、およびその成形
体を提供することができる。

本発明に係る重合体組成物(Z)は、上記のような効果を有するので、各種成
形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、シート、パイプ、プロ一成形体な
10 ども用途に好適であり、特に電線シースおよび電線の絶縁体などの電線被覆の用
途に好適である。

請求の範囲

1. 次の (A) ~ (C) からなる事を特徴とする熱可塑性樹脂組成物 (Y) ;
(A-1) : エチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体と
5 (A-2) : (A-1) 以外のエチレン系重合体とを、
(A-1) / (A-2) = 20 / 80 ~ 100 / 0 の重量比で含んでなるエチレン系共重合体 (A) 20 ~ 64.9 重量%
(B) 金属水酸化物 35 ~ 70 重量% と、
10 (C) グラフト変性エチレン系重合体 0.1 ~ 30 重量%。
2. グラフト変性エチレン系重合体 (C) が不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y)。
3. グラフト変性エチレン系重合体 (C) が、グラフト量が 0.01 ~ 10 重量% である不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト変性体であり、グラフト変性エチレン系重合体の変性前のエチレン系重合体がエチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体であり、変性前のエチレン系重合体が以下の性質を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y) ;
15 (i) 密度 (ASTM D 1505, 23°C) が 857 ~ 890 kg/m³ の範囲にあり、
(ii) 190°C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D 1238, 荷重 2.16 kg, 190°C) が 0.1 ~ 20 g/10 分の範囲にあり、
20 (iii) GPC 法により評価される分子量分布の指数 : M_w/M_n が 1.5 ~ 3.5 の範囲にある。
4. エチレン α -オレフィン共重合体 (A-1) が、
(i) 密度 (ASTM D 1505, 23°C) が 855 ~ 910 kg/m³ の範囲にあり、

(i i) 190°C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR₂) (ASTM D1238, 荷重 2.16 kg, 190°C) が 0.1~100 g/10 分の範囲にあり、

5 (i i i) GPC 法により評価される分子量分布の指数 : Mw/Mn が 1.5~3.5 の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第 1 項~第 3 項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y)。

5. 热可塑性重合体 (aa1) および热硬化性重合体 (aa2) から選ばれる少なくとも 1 種の重合体 (AA) : 100 重量部に対して、

金属水酸化物 (BB) : 50~250 重量部

10 トリアジン系化合物 (E) : 0.1~40 重量部

多価アルコール (F) : 0.1~40 重量部

の割合で含有することを特徴とする重合体組成物 (Z)。

6. 热可塑性重合体 (aa1) がエチレン系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 5 項に記載の重合体組成物 (Z)。

15 7. トリアジン化合物 (E) 及び多価アルコール (F) の重量比率が下記式 (1) の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第 5 項または第 6 項に記載の重合体組成物 (Z)。

$$(F) / (E) \geq 1 \quad (1)$$

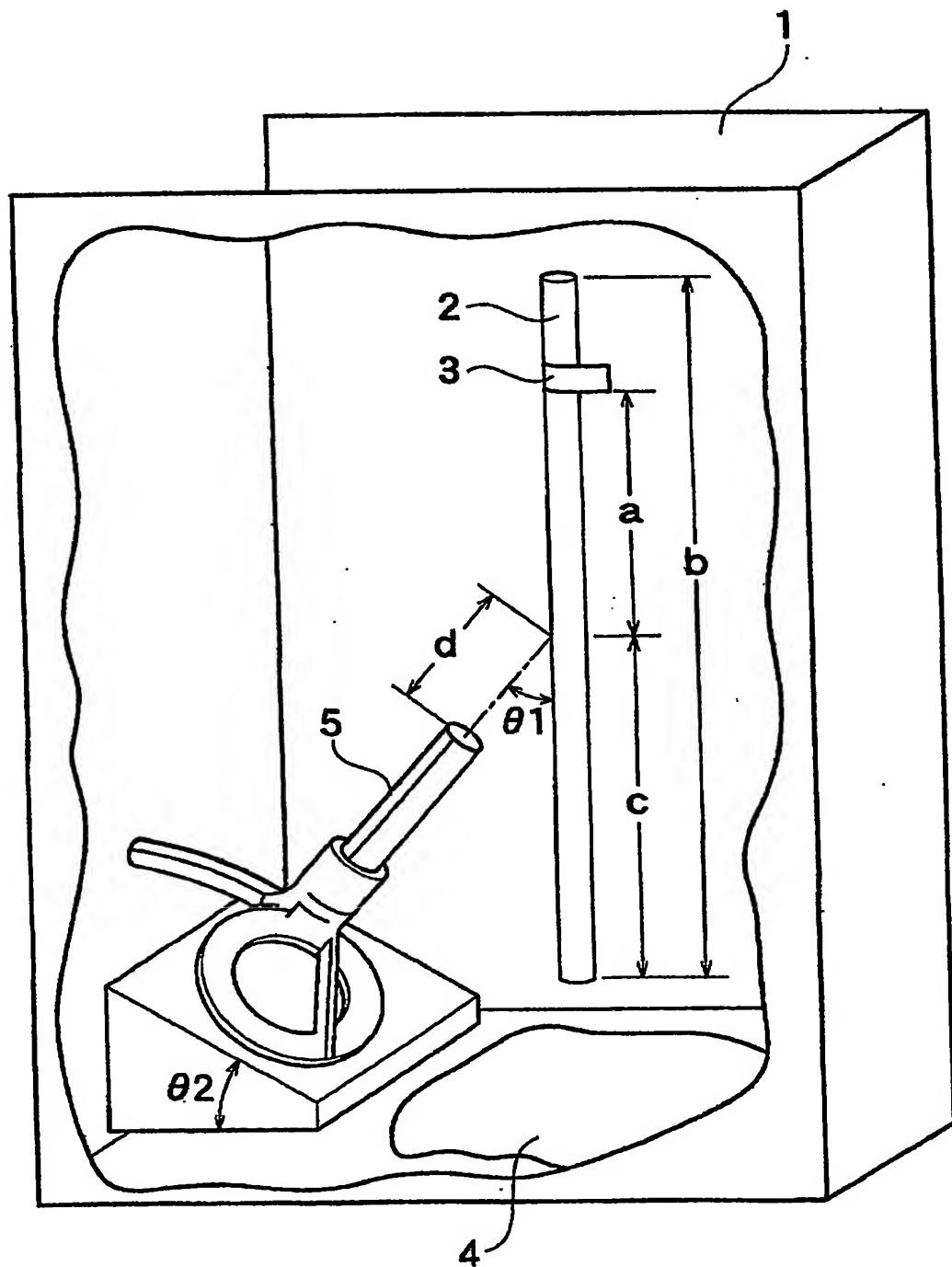
8. 請求の範囲第 1 項~第 4 項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物 (Y) 20 または請求の範囲第 5 項から第 7 項のいずれかに記載の重合体組成物 (Z) からなることを特徴とする成形体。

9. 成形体が電線の絶縁体であることを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の成形体。

10. 成形体が電線のシースであることを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の 25 成形体。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/08, C08K3/22, C08K5/3495, C08K5/053, H01B3/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-18992 A (Unitika Glass Fiber Co., Ltd.), 22 January, 2002 (22.01.02), Full description (Family: none)	1-4
X	JP 2000-272036 A (Ube Industries, Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full description (Family: none)	1-4
X	JP 10-237237 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Full description (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2003 (13.08.03)Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/06987**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-251538 A (Fujikura Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full description (Family: none)	1-4
Y	JP 9-221567 A (Chisso Corp.), 26 August, 1997 (26.08.97), Full description (Family: none)	5-7, 8-10
Y	JP 2000-239459 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Full description & US 6232377 B1	5-7, 8-10
Y	JP 9-59441 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Full description (Family: none)	5-7, 8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06987

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common between claims 1-4 and claims 5-7 is to use a metal hydroxide as an essential ingredient.

However, a composition containing a metal hydroxide as an essential ingredient is not novel because it is disclosed, e.g., in document, JP, 2000-251538, A (Fujikura Ltd.), 2000.09.14.

As a result, the common matter is within the scope of the prior art. The common matter cannot hence be regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Consequently, there is no matter common between claims 1-4 and claims 5-7. (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06987

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

A matter common between claims 1-4 and claims 8-10 is a composition containing a metal hydroxide as an essential ingredient. However, this matter also is not novel. The common matter cannot hence be regarded as a special technical feature.

A matter common between claims 5-7 and claims 8-10 is a composition containing a metal hydroxide as an essential ingredient. However, this matter also is not novel. The common matter cannot hence be regarded as a special technical feature.

Therefore, claims 1-10 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08L23/08, C08K3/22, C08K5/3495, C08K5/053, H01B3/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-18992 A(ユニチカグラスファイバー株式会社) 2002.01.22, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2000-272036 A(宇部興産株式会社)2000.10.03, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 10-237237 A(住友電気工業株式会社)1998.09.08, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.08.03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

三谷 祥子

4 J 9362



電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2000-251538 A(株式会社フジクラ) 2000.09.14, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 9-221567 A(チツ株式会社) 1997.08.26, 明細書全体 (ファミリーなし)	5-7, 8-10
Y	JP 2000-239459 A(日本ユニカ一株式会社) 2000.09.05, 明細書全体 & US 6232377 B1	5-7, 8-10
Y	JP 9-59441 A(日本ユニカ一株式会社) 1997.03.04, 明細書全体 (ファミリーなし)	5-7, 8-10

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4と請求の範囲5-7との間に共通の事項は、金属水酸化物を必須成分として使用することである。

しかし、必須成分として金属水酸化物を含有する組成物は、例えば、文献：JP 2000-25153 8 A(株式会社フジクラ)2000.09.14 に記載されているから、新規でない。

その結果、上記共通の事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴となり得ない。このため、請求の範囲1-4と請求の範囲5-7との間に共通の事項はない。（特別ページに続く）

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

請求の範囲1-4と請求の範囲8-10との間に共通の事項は、必須成分としての金属水酸化物を含む組成物であるが、この事項も新規ではなく、特別な技術的特徴となり得ない。

請求の範囲5-7と請求の範囲8-10との間に共通の事項は、必須成分としての金属水酸化物を含む組成物であるが、この事項も新規ではなく、特別な技術的特徴となり得ない。

したがって、請求の範囲1-10は発明の単一性の要件を満たしていない。